

9. W1348-0 |

FUEL ELECTRODE AND SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL USING THE SAME

Patent number: JP11297333
Publication date: 1999-10-29
Inventor: FUJITA JUNICHI; INAGAKI TORU; FUKUI TAKEHISA;
OHARA SATOSHI
Applicant: KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE
Classification:
- **international:** H01M4/86; H01M8/12
- **european:**
Application number: JP19980108675 19980403
Priority number(s):

Report a data error here**Abstract of JP11297333**

PROBLEM TO BE SOLVED: To apply sufficient electrode performance for a low-temperature operation to a fuel electrode, using a conductive material by forming the conductive material into a network structure surrounding metal grains with mixed conductive grains.

SOLUTION: This fuel electrode is made of highly dispersed metal grains 1 and mixed conductive grains. Mixed conductive grains 2 have a network structure surrounding the metal grains 1, and the cermet fuel electrode has a porous structure with a well-controlled microstructure. The interface between the metal grains 1 and mixed conductive grains 2 is increased to increase effective reaction sites by this network structure in addition to the electrode reactive on the surface of the mixed conductive grains 2, and the electrode performance and be improved. The metal grains 1 contain at least one kind of Ni, Pt and Ru, and ceria based mixed conductive grains containing CeO₂ are preferably used for the mixed conductive grains 2. The volumetric ratio between the metal grains 1 and the mixed conductive grains 2 are preferably set to the range of 10:90 to 70:30.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297333

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 4/86
8/12

識別記号

F I
H 01 M 4/86
8/12

T

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-108675

(22)出願日 平成10年(1998)4月3日

(71)出願人 000156938
関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
(72)発明者 藤田 淳一
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
(72)発明者 稲垣 亨
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
(74)代理人 弁理士 三枝 美二 (外10名)

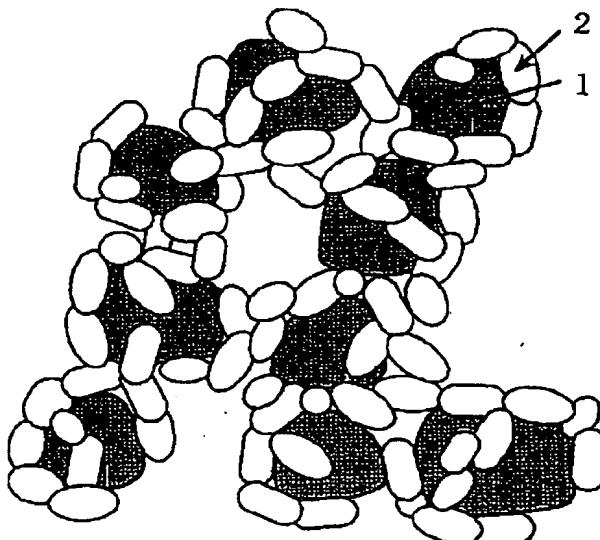
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料極及びそれを用いた固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 SOFCの低温作動化を行うために十分な電極性能を有するSOFC用燃料極及びその燃料極を用いたSOFCを提供する。

【解決手段】 固体電解質型燃料電池用燃料極は、高分散された金属粒子1と混合導電性粒子2とを含み、混合導電性粒子2は、金属粒子1を取り囲むネットワーク構造を有する。このネットワーク構造により、電極性能が向上し、低温域においても優れた電極性能を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分散された金属粒子と混合導電性粒子とを含み、前記混合導電性粒子は、前記金属粒子を取り囲むネットワーク構造を有する多孔構造の導電性材料。

【請求項2】 前記金属粒子は、隣接する他の金属粒子の少なくとも一つに繋がるネットワーク構造を有する請求項1記載の導電性材料。

【請求項3】 前記金属粒子は、Ni、Pt、Ruの群の中から選ばれる少なくとも1種類の金属粒子を含み、前記混合導電性粒子は、CeO₂又は(CeO₂)_{1-x}(MO_n)_x(ここで、Mは、1価のアルカリ金属カチオン、2価のアルカリ土類金属カチオン、3価の希土類元素カチオンの群の中から選ばれる少なくとも一つのカチオン、nは、酸素原子数、0 < X ≤ 0.4)で表されるセリア系混合導電性粒子を含む請求項1又は2記載の導電性材料。

【請求項4】 前記金属粒子の前駆体として、金属酸化物粒子を用い、前記金属酸化物粒子は、前記混合導電性粒子に高分散した状態のまま還元されて高分散した金属粒子となり、前記金属粒子と前記混合導電性粒子とが、互いに絡み付くようにして形成されたネットワーク構造を有する請求項1から3までのいずれかに記載の導電性材料。

【請求項5】 前記金属粒子と前記混合導電性粒子との体積比は、10:90から70:30の範囲にある請求項1から4までのいずれかに記載の導電性材料。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれかに記載の導電性材料からなる固体電解質型燃料電池用燃料極。

【請求項7】 請求項6記載の固体電解質型燃料電池用燃料極を燃料極とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性材料に関し、特に、酸化物イオン導電性を有する固体電解質を介して酸化還元反応を生じさせて起電力を得る固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」という）に用いられる燃料極及びそれを用いたSOFCに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 SOFCは、高効率でクリーンな環境調和型の新しい発電システムとして期待されている。現在開発中のSOFCの多くは、使用される燃料極等の特性により、その作動温度を1000°C付近に設定されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、1000°C付近で作動させる場合、その温度では、燃料電池のセルの構成材料が劣化しやすく、長期間使用する場合、その耐久性に問題があった。また、上記作動温度に適合させるためには、燃料電池の構造材料の材質が限定されるという問題もあった。

【0004】 上記の課題を解決するための手段として、近年、SOFCの運転温度を、例えば800°C程度に下げ、低温で作動可能なSOFCの可能性が検討されている。低温作動SOFCの実用化には、800°C程度で十分な性能を有する高性能な燃料極の開発が必要不可欠である。しかしながら、従来の燃料極の電極特性、例えば、電気化学的分極値ηは、作動温度1000°C、電流密度200~300mA/cm²のとき、η = 100mV程度であるが、作動温度800°Cでは、η = 150mV以上になることが推測され、これらの燃料極は、低温域での電極特性が十分でなく、低温域でより高い電極性能を有する燃料極の開発が重要となっている。

【0005】 本発明の目的は、SOFCの低温作動化を行うために十分な電極性能を有するSOFC用燃料極及びその燃料極を用いたSOFCを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、SOFCを低温で作動させるために十分な電極性能を有する燃料極を開発するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、高分散された金属粒子と混合導電性粒子とを含み、前記混合導電性粒子は、前記金属粒子を取り囲むネットワーク構造を有する導電性材料に係る。

【0008】 また、前記金属粒子は、隣接する他の金属粒子の少なくとも一つに繋がるネットワーク構造を有することが好ましい。

【0009】 また、前記金属粒子は、Ni、Pt、Ruの群の中から選ばれる少なくとも1種類の金属粒子を含み、前記混合導電性粒子は、CeO₂又は(CeO₂)_{1-x}(MO_n)_x(ここで、Mは、1価のアルカリ金属カチオン、2価のアルカリ土類金属カチオン、3価の希土類元素カチオンの群の中から選ばれる少なくとも一つのカチオン、nは、酸素原子数、0 < X ≤ 0.4)で表されるセリア系混合導電性粒子を含むことが好ましい。

【0010】 また、前記金属粒子の前駆体として、金属酸化物粒子を用い、前記金属酸化物粒子は、前記混合導電性粒子に高分散した状態のまま還元されて高分散した金属粒子となり、前記金属粒子と前記混合導電性粒子とが、互いに絡み付くようにして形成されたネットワーク構造を有することが好ましい。

【0011】 また、前記金属粒子と前記混合導電性粒子との体積比は、10:90から70:30の範囲にあることが好ましい。

【0012】 また、本発明の固体電解質型燃料電池用燃料極は、上記いずれかの導電性材料からなるものである。

【0013】 また、本発明の固体電解質型燃料電池は、上記の固体電解質型燃料電池用燃料極を燃料極とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導電性材料を固体電解質型燃料電池用燃料極として使用する場合について説明する。図1は、本発明の一実施の形態の固体電解質型燃料電池用燃料極のミクロ構造を模式的に示す図である。

【0015】図1に示すように、固体電解質型燃料電池用燃料極は、均質な混合状態を形成するように高分散された金属粒子1と混合導電性粒子2とからなり、混合導電性粒子2は、金属粒子1を取り囲むネットワーク構造を有し、ミクロ構造がよく制御された多孔構造のサーメット燃料極である。上記のネットワーク構造により、金属粒子1が混合導電性粒子2に囲い込まれたミクロ構造を有することができ、そのため、混合導電性粒子2の表面での電極反応に加えて、金属粒子1と混合導電性粒子2の界面が増大して有効な反応サイトが増え、電極性能を向上させることができる。また、金属粒子1を囲む混合導電性粒子2が導電性を有するため、燃料極の導電特性が向上する。さらに、上記のネットワーク構造により、電極反応が主に行われる三相界面（電極／電解質／気相）が維持されるとともに、導電バスも維持される。これらの結果、低温時においても、十分な電極性能を有することができ、SOFCを低温（例えば900°C以下、好ましくは850°C以下、より好ましくは800°C以下）で作動させることができる。

【0016】金属粒子1としては、Ni、Pt、Ru等の群の中から選ばれる少なくとも1種類の金属粒子を用いることができ、電極反応に対する触媒作用が大きく、低コストである点で、Niが最も好ましい。

【0017】混合導電性粒子2としては、酸化物イオン導電性及び電子導電性を併せ持つ混合導電性酸化物セラミックス粒子を用いることができ、 $(CeO_2)_{1-x}(MO_x)$ で表されるセリア系混合導電性粒子を用いることが好ましく、酸化物イオン導電性は上記のセリア系混合導電性粒子に劣るが、 CeO_2 も用いることができる。ここで、Mは、1価のアルカリ金属カチオン、2価のアルカリ土類金属カチオン、3価の希土類元素カチオンの群の中から選ばれる少なくとも一つのカチオンであり、nは、酸素原子数であり、Xとしては、通常 $0 < X \leq 0.4$ 、好ましくは $0.1 \leq X \leq 0.3$ 、より好ましくは約0.2である。上記のセリア系材料は、電子導電性を有するだけでなく、酸化物イオン導電性をも有するため、電極反応をさらに向上することができ、燃料極の電気特性をさらに向上することができる。

【0018】金属粒子1と混合導電性粒子2との体積比は、通常10:90から70:30の範囲にあり、好ましくは、30:70から60:40の範囲、さらに好ましくは、50:50である。なお、体積比が、10:90から70:30の範囲を逸脱すると、金属粒子同士又は混合導電性粒子同士が分断され、SOFC用燃料極

としての電極性能を低下させるので、好ましくない。

【0019】図2は、本発明の他の実施の形態の固体電解質型燃料電池用燃料極のミクロ構造を模式的に示す図である。

【0020】図2に示すように、固体電解質型燃料電池用燃料極は、高分散された金属粒子1と混合導電性粒子2とからなる多孔構造のサーメット燃料極であり、混合導電性粒子2は、金属粒子1を取り囲むネットワーク構造を有し、さらに、金属粒子1は、隣接する他の金属粒子の少なくとも一つに接して繋がるネットワーク構造を有している。従って、高分散した金属粒子1及び混合導電性粒子2が各々繋がり、互いに絡み付くようにして形成されたネットワーク構造を有するので、図2に示す固体電解質型燃料電池用燃料極においても、図1に示す固体電解質型燃料電池用燃料極と同様な効果を奏すとともに、金属粒子1をも導電バスとして利用することができ、燃料極の導電特性を向上させ、電極性能をさらに向上させることができる。なお、金属粒子1及び混合導電性粒子2の材質並びに両者の体積比は、図1に示す燃料極と同様である。

【0021】なお、上記の説明では、本発明の導電性材料を燃料極として使用する場合について述べたが、セリア系材料は、電子導電性を有するだけでなく、酸化物イオン導電性をも有するため、本発明の導電性材料を、酸素を検出するセンサとしても用いることができ、また、メタンガスの酸化等の種々の電気化学反応を行う電気化学反応装置としても使用することができる。

【0022】次に、上記の燃料極を用いた固体電解質型燃料電池について説明する。図3は、上記の燃料極を用いた固体電解質型燃料電池の構成を示す概略図である。

【0023】図3に示すように、固体電解質型燃料電池は、酸化物イオン導電性を有する固体電解質11、固体電解質11を挟んだ面のそれぞれに接触するように設置されている燃料極12及び空気極13を主要構成要素とし、燃料極12側に燃料（例えば、水素、天然ガス、メタノール、石炭ガス等）を供給し、空気極13側に空気（すなわち、酸素）を供給する。この結果、空気極13側に供給された酸素が空気極13から電子を受け取って酸化物イオンとなり、この酸化物イオンが固体電解質11中を拡散して燃料極12側に達し、燃料極12に供給された燃料と反応する。このとき、酸化物イオンから電子が離れて外部回路の負荷14を通り、空気極13に達し、電力が発生される。

【0024】上記の固体電解質型燃料電池において、燃料極12は、金属粒子と混合導電性粒子が高分散して互いに絡み付くようにして形成したネットワーク構造を保持しつつ固体電解質11の表面に付着されて、多孔構造の膜に形成されているため、電極反応特性が著しく向上し、低温域（例えば800°C）においても十分な電極特性を有している。

【0025】なお、固体電解質型燃料電池としては、例えば、円筒状の支持管の円筒面上に空気極、電解質、及び燃料極を順次形成し、積層させた構造を有する円筒型固体電解質型燃料電池、及び、上記のように平板状の電解質層の両面の一方に燃料極を形成し、他方に空気極を形成した構造を有し、セバレータを介して順次積層したスタックを構成して使用する平板型固体電解質型燃料電池等がある。本発明の固体電解質型燃料電池用燃焼極は、いずれの形式の固体電解質型燃料電池の燃料極としても使用することができる。

【0026】次に、上記の燃料極の製造方法について説明する。まず、原料として、上記の燃料極を構成する金属粒子及び混合導電性粒子のカチオンを含む塩類を水又は有機溶媒に溶解させたものを使用し、噴霧熱分解法により、高分散された金属粒子及び混合導電性粒子からなる高分散複合微粒子を得る。ここで、高分散複合粒子の粒径は、0.1～10μmであることが好ましく、一つの高分散複合微粒子を形成する1次粒子の粒子径は、0.01～1μmであることが好ましい。なお、高分散複合微粒子を得る方法は、噴霧熱分解法に特に限定されず、スプレードライ法、微細に粉碎した粉体を精密に混合して複合微粒子を形成する精密混合法等により高分散複合微粒子を得ることもできる。

【0027】次に、噴霧熱分解法等により得た高分散複合微粒子を酸化物イオン導電体を主体とする固体電解質表面に付着させた後、空気中で焼き付け、さらに還元雰囲気中で還元処理を施す。この結果、金属粒子の前駆体として金属酸化物粒子を用い、金属酸化物粒子が混合導電性粒子に高分散した状態のまま還元されて高分散した金属粒子となり、混合導電性粒子が互いに絡み付くようにして形成したネットワーク構造を有することができる。なお、金属酸化物粒子を還元する方法は、燃料電池作動条件下における燃料ガスの燃料極表面への吹き付け操作により行ってもよい。

【0028】上記工程をより具体的に説明すると、噴霧熱分解法等により作製した高分散複合微粒子を900～1100°C、好ましくは、1000°Cで仮焼した後、適量の結合剤（例えば、ポリエチレングリコール）及び溶剤（例えば、エタノール）をよく混合してペースト状とし、これを、例えば、スクリーン印刷により固体電解質表面に塗布し、エタノールを蒸発させた後に適当な温度で焼き付けることによって形成することができる。ここで、最終生成物として、Ni粒子及び上記のセリア系混合導電性粒子からなる燃料極を得る際の焼き付け温度としては、1200～1400°Cが好ましい。焼き付け温度が1200°Cより低いと構成材料の焼結が進まず、また、焼き付け温度が1400°Cより高いと構成材料の焼結が進みすぎるため、いずれも電極性能の低下をもたらし、好ましくない。また、形成される燃料極の厚みは、5μm以上であることが好ましく、通常約5～100μ

mである。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

まず、最終酸化物組成が、 $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ （以下、SDCという）となるように、Ce（NO₃）₃（信越化学工業（株）製、純度99.9%）

10 及びSm₂O₃（信越化学工業（株）製、純度99.9%）を秤量して硝酸水溶液に溶解させた後、Ni（CH₃COO）₂·4H₂O（ナカライトテクス（株）製、試薬特級）と純水を加え、原料溶液を作製した。ここで、最終的なNiとSDCとの体積比が、50：50になるように、出発原料の量比を調整した。

【0030】次に、図4に示す噴霧熱分解装置を用いて、この原料溶液から高分散複合微粒子の粉体を作製した。具体的には、1.7MHzで振動する超音波振動子21により、霧化室22内の原料溶液を霧化した。発生

20 させたミストは、キャリアガス（空気、流量3L/minで）により電気炉24により加熱された石英管23に導入され、乾燥・熱分解処理が順次行われ、合成されたNiO/SDCの混合粉末をキャリアガスによりさらに電気集塵器25に導入して捕集した。ここで、乾燥・熱分解処理は、電気炉24を4つのゾーンZ1～Z4に分割し、第1のゾーンZ1を200°C、第2のゾーンZ2を400°C、第3のゾーンZ3を800°C、第4のゾーンZ4を1000°Cに設定して温度勾配を設けた状態で行った。なお、キャリアガスの流量は、0.5～5L/minであることが好ましく、乾燥・熱分解処理の温度範囲としては、第1のゾーンZ1が、100～200°C、第2のゾーンZ2が、300～600°C、第3のゾーンZ3が、600～900°C、第4のゾーンZ4が、900～1000°Cであることが好ましい。

【0031】上記の噴霧熱分解法により合成したNiO/SDCの高分散複合微粒子の形態を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果を図5及び図6に示す。図5より、高分散複合微粒子の粒径は、約0.5～2μmであり、粒度分布が狭いことが確認された。また、図6より、各高分散複合微粒子は、0.1μm以下の非常に微細な一次粒子から構成されている様子が観察された。

【0032】次に、生成相の同定をX線回折法により行った結果を図7に示す。図7より、すべての回折ピークがNiO及びSDCのピークに対応し、不純物相は、確認されなかった。また、原料であるCeO₂及びSm₂O₃に対応するピークが確認されず、CeO₂へのSm₂O₃の固溶は、良好に進んでいるものと考えられる。

【0033】次に、合成したNiOとSDCとからなる高分散複合微粒子の粉体を原料粉末として用い、この粉

体を1000°Cで24時間仮焼後、8mol%イットリヤ安定化ジルコニア（以後、8YSZ）のディスク（厚み0.5mm）上にスクリーン印刷を行い、1300°Cで2時間焼き付け、続いて水素による還元雰囲気中で800°C程度で加熱し、電極面積0.282cm²の燃料極を作製した。なお、上記の仮焼時間は、2~24時間の間の任意の時間だけ行えばよい。作製した燃料極のミクロ構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図8に示す。図8より、本燃料極は、高分散したNi粒子とSDC粒子が互いに絡み付くようなネットワーク構造を有していた。なお、焼き付け後の燃料極のミクロ構造として、Ni粒子の粒径は、0.2~5μmであることが好ましく、SDCの粒径は、0.1~2μmであることが好ましい。

【0034】次に、La(Sr)MnO₃/8YSZからなる複合微粒子粉体を空気極として8YSZの反対面に焼き付け（1100°C、4時間）、Pt線を8YSZ側面に固定して参照極とし、800°Cにおける電極性能を評価した。このとき、燃料ガスとして25°Cの加湿水素ガスを用い、酸化剤ガスとして空気を用いた。燃料極の電気化学的分極値ηは、カレントインターラブション法を用いて求めた。

【0035】図9に、カレントインターラブション法を用いて求めたNi/SDC燃料極の800°Cにおける電極性能を示す。図9より、電気化学的分極値ηは、電流密度200mA/cm²のとき、η=30mVと非常に小さく、本燃料極の電極性能は、非常に優れたものであることが確認された。なお、図9中のIRは、抵抗過電圧（IRドロップ）を示す。

【0036】比較例1

別途作製したNiO粉末とSDC粉末とをNi:SDCの体積比が50:50になるようによく混合粉碎して得た原料粉末を、1000°Cで仮焼後、8YSZのディスク（厚み0.5mm）上にスクリーン印刷を行い、1300°Cで2時間焼き付け、続いて水素による還元雰囲気中で800°C程度で加熱することにより、電極面積0.282cm²の燃料極を作製した。作製した燃料極のミクロ構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果、Ni粒子とSDC粒子が互いに絡み付くようなネットワーク構造は、形成されなかった。

【0037】次に、La(Sr)MnO₃/8YSZ複合微粒子粉体を空気極として8YSZの反対面に焼き付け（1100°C、4時間）、Pt線を8YSZ側面に固

10 定して参照極として、800°Cにおける電極性能を評価した。ここで、燃料ガスとして25°Cの加湿水素ガスを用い、酸化剤ガスとして空気を用いた。このときの電流密度200mA/cm²における燃料極の電気化学的分極値ηをカレントインターラブション法を用いて求めた結果、130mVであり、低温、例えば800°CでSOFCを作動させるには、不十分な電極特性であった。

【0038】

【発明の効果】本発明の固体電解質燃料電池用燃料極は、高分散した金属粒子と混合導電性粒子とが互いに絡み付くようにして形成されたネットワーク構造を有するため、電極性能が向上し、低温域において優れた電極性能を有することができ、低温で作動する固体電解質燃料電池用燃料極として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一実施の形態の固体電解質型燃料電池用燃料極のミクロ構造を模式的に示す図である。

20 【図2】図2は、本発明の他の実施の形態の固体電解質型燃料電池用燃料極のミクロ構造を模式的に示す図である。

【図3】図3は、固体電解質型燃料電池の構成を示す概略図である。

【図4】図4は、噴霧熱分解装置の構成を示すブロック図である。

【図5】図5は、図4に示す噴霧熱分解装置を用いて合成したNiO/SDCからなる高分散複合微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

30 【図6】図6は、図4に示す噴霧熱分解装置を用いて合成したNiO/SDCからなる高分散複合微粒子の一つの粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、図4に示す噴霧熱分解装置を用いて合成したNiO/SDCからなる複合粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

【図8】図8は、本発明のNi/SDC燃料極の還元後におけるミクロ構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

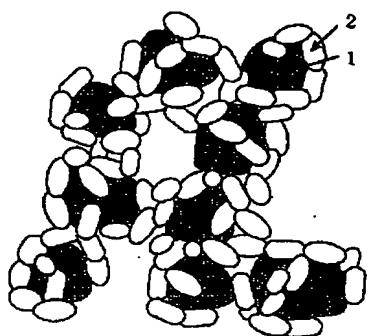
40 【図9】図9は、図8に示すNi/SDC燃料極の電極性能として燃料極による電気化学的分極値ηを示すグラフである。

【符号の説明】

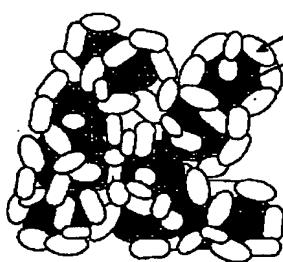
1 金属粒子

2 混合導電性粒子

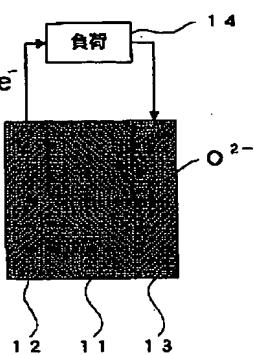
【図1】



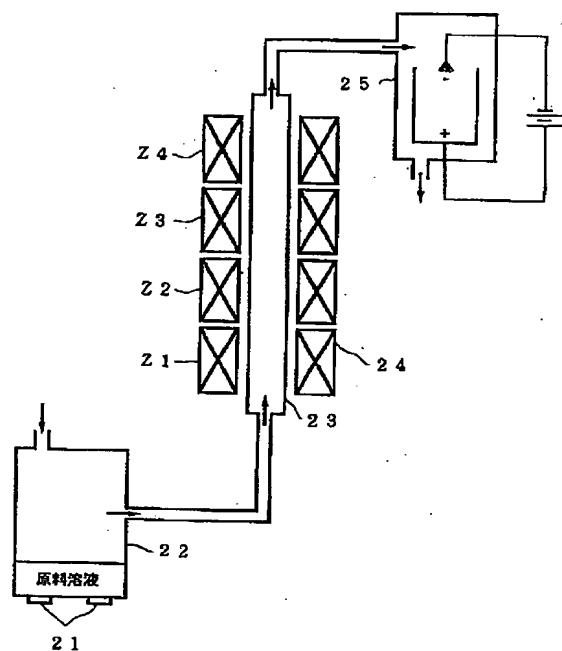
【図2】



【図3】

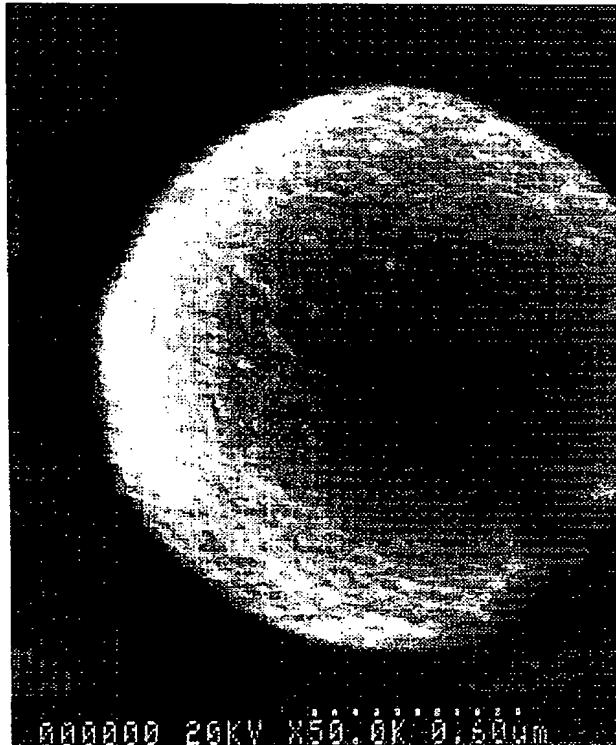


【図4】

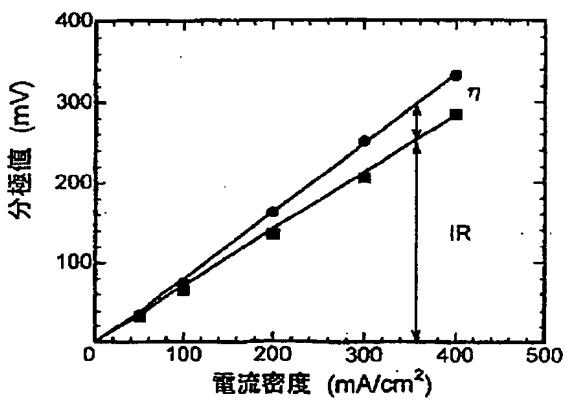


【図6】

図面代用写真



【図9】

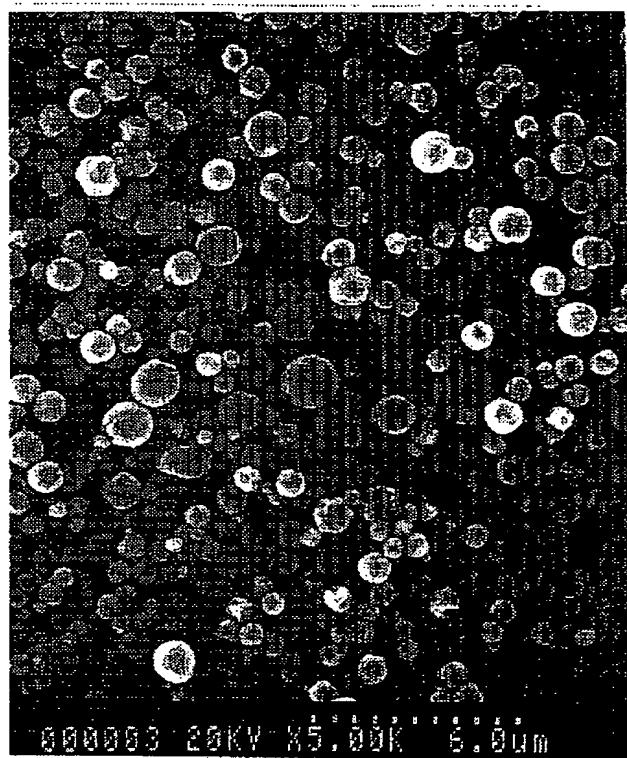


000000 20KV X50.0K 0.500μm

BEST AVAILABLE COPY

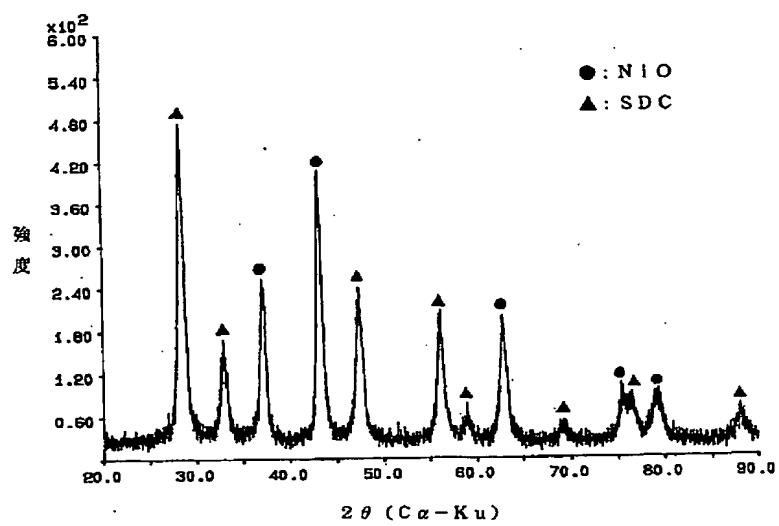
【図5】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【図7】



【図8】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 福井 武久

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
財団法人ファインセラミックスセンター
内

(72)発明者 大原 智

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
財団法人ファインセラミックスセンター
内